

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LAW FIRM "GORODISSKY & PARTNERS"
LTD.
EGOROVA Galina Borisovna, MITS
Alexandr Vladimirovich
B. Spasskaya str., 25, stroenie 3
Moscow, 129010
Russian Federation

Date of mailing (day/month/year) 25 February 2004 (25.02.2004)	
Applicant's or agent's file reference 300370 <i>Ric/IVY</i>	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/RU2003/000500	International filing date (day/month/year) 18 November 2003 (18.11.2003)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 18 November 2002 (18.11.2002)
Applicant ZAKRYTOE AKTSIONERNOE OBSCHESTVO "INDEPENDENT POWER TECHNOLOGIES" et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
18 Nove 2002 (18.11.2002)	2002130656	RU	12 Febr 2004 (12.02.2004)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.87.20	Authorized officer José BAZAN HERNANDEZ Telephone No. (41-22) 338 9772
Date G&P: 15/03/2004	



Rec'd PCT/PTO 07 APR 2005

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995
Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37

Наш № 20/12-746

REC'D 12 FEB 2004

WIPO

PCT

X3

«13» января 2004 г.

С П Р А В К А

Федеральный институт промышленной собственности (далее – Институт) настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы, реферата и чертежей (если имеются) заявки № 2002130656 на выдачу патента на изобретение, поданной в Институт в ноябре месяце 18 дня 2002 года (18.11.2002).

Название изобретения:

Спиртово-воздушный топливный элемент

Заявитель:

Закрытое акционерное общество
«Индиепендент Пауэр Технолоджис» «ИПТ»

Действительные авторы:

КАРИЧЕВ Зия Рамизович
ТАРАСЕВИЧ Михаил Романович

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Заведующий отделом 20



А.Л.Журавлев

2002130656



НО1М 8/04, 8/10

СПИРТОВО-ВОЗДУШНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Область техники

Изобретение относится к области топливных элементов, в частности к спиртово-воздушным топливным элементам (СВТЭ) и может быть использовано при производстве генераторов на основе указанных СВТЭ.

Предшествующий уровень техники

Известен СВТЭ, содержащий каталитически активные анод и катод, разделенные протонпроводящим полимерным мембранным электролитом (см. патент США 5599638, кл. НО1М 8/10, 1997).

Недостаток данного СВТЭ связан с использованием протонпроводящего полимерного мембранного электролита, который требует поддержания влажности мембранны в заданном узком диапазоне, что ограничивает возможность его использования.

При этом необходимо применение сложных функциональных схем, обеспечивающих поддержание заданной влажности. Кроме того,

наличие значительной диффузии спирта через электролитную мембрану к катоду снижает эффективность работы СВТЭ, и уменьшает его ресурс за счет отравления спиртом катодного катализатора.

Из известных СВТЭ наиболее близким по совокупности существенных признаков и достигаемому техническому результату является СВТЭ, содержащий анодную камеру с жидкостным каталитически активным анодом, воздушную камеру с каталитически активным газодиффузионным катодом, электролитную камеру с жидким кислотным и мембранным электролитами (см. международную заявку WO 01/39307, кл. НО1М 8/00, 2001). Недостатком указанного СВТЭ является использование коррозионно-активного расположенного между катодом и анодом кислотного электролита, что удорожает конструкцию СВТЭ из-за ограниченного выбора конструкционных материалов и необходимости использования катализаторов из благородных металлов.

Сущность изобретения

Задачей изобретения является создание СВТЭ, обладающего высокой эффективностью и низкой стоимостью.

Указанный технический результат достигается тем, что в спиртово-воздушный топливный элемент, содержащий анодную

камеру с жидкостным каталитически активным анодом, воздушную камеру с каталитически активным газодиффузионным катодом, электролитную камеру с жидким и мембранным электролитами, расположенную между катодом и анодом, согласно изобретению в качестве жидкого электролита используется водный раствор щелочи, а в качестве катодного катализатора используется не платиновый катализатор, толерантный по отношению к спирту.

Применение щелочного электролита позволяет использовать более концентрированную спиртово-водяную смесь, что повышает электрические характеристики СВТЭ, облегчает выбор конструкционных материалов и допускает использование катализаторов из неблагородных металлов, что уменьшает стоимость СВТЭ. Использование не платинового катализатора, толерантного по отношению к спирту, позволяет предотвратить отравление катодного катализатора диффундирующими спиртом и связанное с ним снижение электрических характеристик СВТЭ.

Целесообразно, чтобы в качестве мембранного электролита использовалась пористая матрица, пропитанная щелочным электролитом. Использование указанной матрицы позволяет ограничить диффузию спирта от анода к катоду и предотвратить снижение характеристик СВТЭ из-за саморазряда.

Целесообразно, чтобы в качестве пористой матрицы использовалась асбестовая матрица. Асбестовая матрица является доступным материалом, обладающим требуемыми значениями пористости и стойкости в щелочном электролите.

Целесообразно, чтобы в качестве мембранныго электролита использовалась анионообменная мембрана. Использование указанной мембраны позволяет ограничить диффузию спирта от анода к катоду и предотвратить снижение удельных электрических характеристик СВТЭ из-за саморазряда.

Целесообразно, чтобы в качестве анионообменной мембраны использовалась мембрана из полибензимидазола, допированного ионами ОН. Указанная мембрана обладает требуемыми значениями проводимости и диффузионным сопротивлением по отношению к переносу спирта.

Целесообразно, чтобы в качестве катода использовался двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофильтральным запорным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры и активным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры. Наличие гидрофильтрального запорного слоя позволяет использовать воздух в качестве окислителя при повышенном давлении без затопления активного слоя катода.

Целесообразно, чтобы в качестве катода использовался двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофобным запорным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры. Наличие гидрофобного запорного слоя позволяет использовать воздух в качестве окислителя при атмосферном давлении без затопления активного слоя катода.

Целесообразно, чтобы анод состоял из активного слоя, содержащего 3÷7 масс.% фторопласта, и мембранны на основе полибензимидазола. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы анод состоял из активного слоя, содержащего 2÷7 масс.% полибензимидазола, и мембранны на основе полибензимидазола. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы анод состоял из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3÷7 масс.% фторопласта. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы анод состоял из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом, и активного слоя

содержащего 2÷7масс.% полибензимидазола. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы анод состоял из асбеста, пропитанного полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3÷7масс.% фторопласта и 2÷7масс.% полибензимидазола. Указанный состав анода обеспечивает его оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы в качестве анодного катализатора использовалась система никель-рутений. Указанный катализатор по отношению к обычно используемым катализаторам из благородных металлов обладает низкой стоимостью и требуемой электрохимической активностью по отношению к реакции окисления спирта.

Целесообразно, чтобы в качестве не платинового катализатора на катоде использовалось серебро на углеродном носителе. Указанный катализатор толерантен по отношению к спирту и обладает достаточной активностью по отношению к реакции восстановления кислорода.

Целесообразно, чтобы содержание серебра на носителе составляло 7÷18 масс.%. Указанное содержание серебра на носителе является оптимальным для реакции восстановления кислорода.

Целесообразно, чтобы в качестве углеродного носителя для серебряного катализатора использовалась сажа или графит с удельной поверхностью не менее $60\div80 \text{ м}^2/\text{г}$. Использование носителя с указанной удельной поверхностью позволяет обеспечить требуемые характеристики катода при минимальном содержании серебра.

Целесообразно, чтобы в качестве не платинового катализатора использовались пирополимеры №₄ – комплексов на углеродном носителе. Использование пирополимеров позволяет отказаться от серебра и снизить стоимость СВТЭ.

Целесообразно, чтобы содержание пирополимера на углеродном носителе составляло $10\div20$ мас.%. Указанное количество пирополимера обеспечивает оптимальные характеристики катода.

Целесообразно, чтобы в качестве углеродного носителя для пирополимерного катализатора использовалась сажа или графит с удельной поверхностью не ниже $60\div80 \text{ м}^2/\text{г}$. Использование указанного носителя позволяет уменьшить количество используемого катализатора и обеспечить требуемые характеристики.

Целесообразно, чтобы в анодном катализаторе системы никель-рутений использовался никель Ренея при соотношении Ni : Al

равном 50 : 50. Использование указанного никеля позволяет обеспечить требуемую активность анодного катализатора.

Целесообразно, чтобы никель Ренея, используемый в анодном катализаторе, дополнительно содержал добавку молибдена при соотношении Ni : Al : Mo равном 40 : 50 : 10. Добавка молибдена стабилизирует ресурсные характеристики анодного катализатора.

Целесообразно, чтобы никель Ренея, используемый в анодном катализаторе, дополнительно был промотирован платиной..

Целесообразно, чтобы никель Ренея с добавкой молибдена, используемый в анодном катализаторе, дополнительно был промотирован платиной. Добавка платины существенно повышает активность анодного катализатора

Целесообразно, чтобы содержание платины и рутения в анодном катализаторе составляло 8÷15 мас.% при содержании платины 0,08÷0,3 мас.%. Указанный состав анодного катализатора обеспечивает оптимальные характеристики.

Целесообразно, чтобы платина и рутений присутствовали в анодном катализаторе в виде кристаллов сплава Pt–Ru размером 5÷7 нм и удельной поверхностью 45÷60 м²/г. Указанные параметры катализатора обеспечивают требуемые характеристики.

Целесообразно, чтобы анод имеет трехслойную структуру, включающую пористую основу, слой, обращенный к электролиту, заполненный полибензимидазолом, и активный слой, содержащий катализатор и полибензимидазол. Указанная структура анода обеспечивает эффективное окисление спирта и требуемые характеристики.

Проведенный анализ уровня техники показал, что заявленная совокупность существенных признаков, изложенная в формуле изобретения, неизвестна. Это позволяет сделать вывод о ее соответствии критерию "новизна".

Для проверки соответствия заявленного изобретения критерию "изобретательский уровень" проведен дополнительный поиск известных технических решений с целью выявления признаков, совпадающих с отличительными от прототипа признаками заявленного технического решения. Установлено, что заявленное техническое решение не следует явным образом из известного уровня техники. Следовательно, заявленное изобретение соответствует критерию "изобретательский уровень".

Сущность изобретения поясняется чертежом и примерами практической реализации СВТЭ..

Перечень фигур чертежей

На фиг.1 представлен в разрезе СВТЭ.

Заявленный СВТЭ содержит анодную камеру 1 с жидкостным анодом 2, воздушную камеру 3 с газодиффузионным катодом 4. Анодная камера 1 отделена от воздушной камеры жидким щелочным электролитом 5 и мембранным электролитом 6, выполненным из пористой мембраны, пропитанной электролитом, или из анионообменной мембраны, допированной ионами ОН, например из полибензимидазола.

**Сведения, подтверждающие возможность осуществления
изобретения**

Пример 1. Катод имеет активный слой из смеси сажи АД 100, промотированной пирополимером тетраметоксифенил порфирина кобальта, с суспензий фторопласта в количестве 20 масс.%, по сухому веществу. Указанная смесь активной массы в количестве 40 мг/см² наносилась на подложку катода методом прессования при давлении 200 кг/см² и при температуре 300°C. Анод имеет активный слой из смеси 10 масс.% Ni:Mo +Ru/Pt(9:1) и 5 масс.% фторопласта. Указанная смесь активной массы в количестве 60 мг/см² наносилась на подложку методом прессования при давлении 100 кг/см² с последующим прогревом в водороде при температуре 300°C. На анод методом напыления нанесена мембрана из полибензимидазола толщиной 60 мкм и допирована в 6 М KOH. Топливный элемент с указанными анодом и катодом при

использовании в качестве топливной смеси 6 М KOH и 6 М спирта и рабочей температуре 60°C развивает плотность тока 120 mA/cm² при напряжении 0,5 В.

Пример 2. Катод имеет активный слой из сажи АД 100, промотированной 15 масс.% серебра, полученного восстановлением его солей формальдегидом, и 15 масс.% фторопласта. Указанная смесь активной массы в количестве 30 mg/cm² наносилась на подложку методом прессования при давлении 200 кг/cm² и температуре 300°C. Анод имеет активный слой из смеси 15 масс.% Ni:Mo +Ru/Pt(9:1) и 4 масс.% полибензимидазола. Указанная смесь активной массы в количестве 80 mg/cm² наносилась на подложку методом прессования при давлении 100 кг/cm². На анод методом намазывания 7,5% раствора полибензимидазола нанесена мембрана из полибензимидазола толщиной 100 мкм и допирована в 6 М KOH. Топливный элемент с указанными анодом и катодом при использовании в качестве топлива смеси 6 М KOH и 4 М спирта и рабочей температуре 70°C развивает плотность тока 80 mA/cm² при напряжении 0,5 В.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что заявленный СВТЭ может быть реализован на практике с достижением заявленного технического результата, т.е. он соответствует критерию «промышленная применимость».

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Спиртово-воздушный топливный элемент, содержащий анодную камеру с жидкостным катализически активным анодом, воздушную камеру с катализически активным газодиффузионным катодом, электролитную камеру с жидким и мембранным электролитами, расположенную между катодом и анодом, отличающийся тем, что в качестве жидкого электролита используется водный раствор щелочи, а в качестве катодного катализатора используется не платиновый катализатор, толерантный по отношению к спирту.
2. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве мембранного электролита используется пористая матрица, пропитанная щелочным электролитом.
3. Топливный элемент по п.2, отличающийся тем, что в качестве пористой матрицы используется асбестовая матрица.
4. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве мембранного электролита используется анионообменная мембрана.
5. Топливный элемент по п.4, отличающийся тем, что в качестве анионообменной мембранны используется мембрана из полибензимидазола, дипированного ионами ОН.

6. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода используется двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофильтральным запорным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры и активным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры.
7. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода используется двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофобным запорным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры.
8. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из активного слоя, содержащего 3÷7масс.% фторопласта, и мембранны на основе полибензимидаэзола.
9. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из активного слоя, содержащего 2÷7масс.% полибензимидаэзола и мембранны на основе полибензимидаэзола.
10. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидаэзолом и активного слоя содержащего 3÷7масс.% фторопласта.

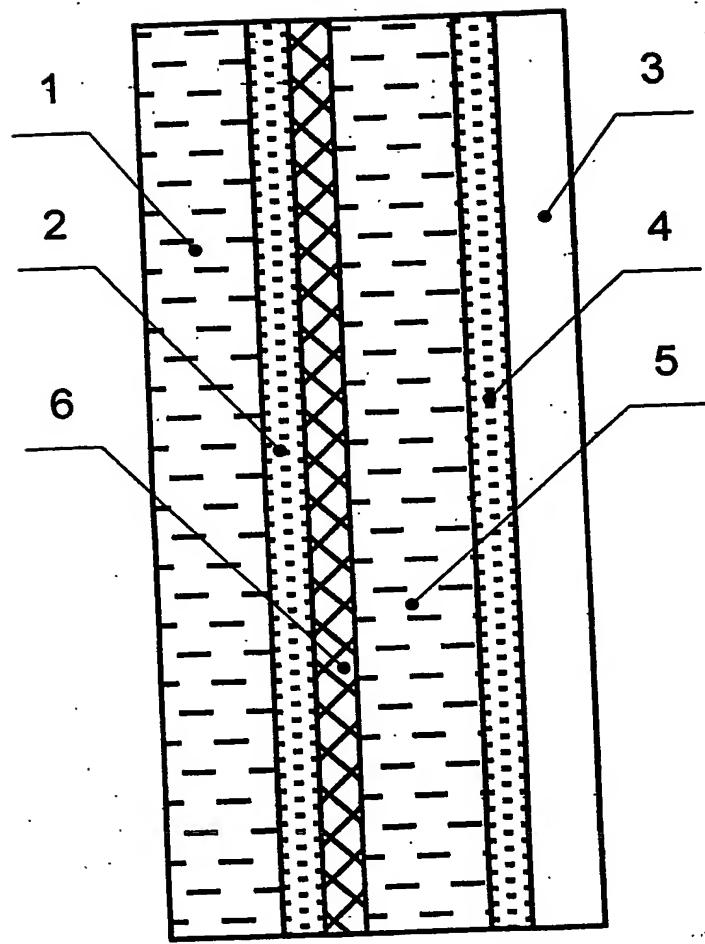
11. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом и активного слоя содержащего 2÷7масс.% полибензимидазола.
12. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что анод состоит из асбеста, пропитанного полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3÷7масс.% фторопласта и 2÷7масс.% полибензимидазола.
13. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве анодного катализатора используется система никель-рутений.
14. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве не платинового катализатора используется серебро на углеродном носителе.
15. Топливный элемент по п.14, отличающийся тем, что в содержание серебра на носителе составляет 7÷18 мас.%.
16. Топливный элемент по п.14, отличающийся тем, что в качестве углеродного носителя для серебряного катализатора используется сажа или графит с удельной поверхностью не менее 60÷80 м²/г.
17. Топливный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве не платинового катализатора используется пирополимеры N₄ – комплексов на углеродном носителе.

18. Топливный элемент по п.17, отличающийся тем, что содержание пирополимера на углеродном носителе составляет 10÷20 мас.%.
19. Топливный элемент по п.17, отличающийся тем, что в качестве углеродного носителя для пирополимерного катализатора используется сажа или графит с удельной поверхностью не ниже 60÷80 м²/г.
20. Топливный элемент по п.13, отличающийся тем, что в анодном катализаторе системы никель-рутений используется никель Ренея при соотношении Ni : Al равном 50 : 50.
21. Топливный элемент по п.20, отличающийся тем, что никель Ренея, используемый в анодном катализаторе, дополнительно содержит добавку молибдена при соотношении Ni : Al : Mo равном 40 : 50 : 10.
22. Топливный элемент по п.20, отличающийся тем, что никель Ренея, используемый в анодном катализаторе, дополнительно промотируется платиной.
23. Топливный элемент по п.21, отличающийся тем, что никель Ренея с добавкой молибдена, используемый в анодном катализаторе, дополнительно промотирован платиной.
24. Топливный элемент по п.22 или п.23, отличающийся тем, что содержание платины и рутения в анодном катализаторе составляет 8÷15 мас.% при содержании платины 0,08÷0,3 мас.%.

25. Топливный элемент по любому из п.п.22–24, отличающийся тем, что платина и рутений присутствует в анодном катализаторе в виде кристаллов сплава Pt–Ru размером 5÷7 нм и удельной поверхностью 45÷60 м²/г.

26. Топливный элемент по п.13, отличающийся тем, что анод имеет трехслойную структуру, включающую пористую основу, слой, обращенный к электролиту, заполненный полибензимидазолом, и активный слой, содержащий катализатор и полибензимидазол.

Спиртово-воздушный
топливный элемент



Фиг. 1

РЕФЕРАТ

Изобретение относится к области топливных элементов, в частности к спиртово-воздушным топливным элементам (СВТЭ) и может быть использовано при производстве генераторов на основе указанных СВТЭ. Согласно изобретению СВТЭ содержит анодную камеру с жидкостным каталитически активным анодом, воздушную камеру с каталитически активным газодиффузионным катодом, электролитную камеру с жидким и мембранным электролитами, расположенную между катодом и анодом, при этом в качестве жидкого электролита используется водный раствор щелочи, а в качестве катодного катализатора используется не платиновый катализатор, толерантный по отношению к спирту. В качестве мембранного электролита может использоваться пористая матрица, например из асбеста, пропитанная щелочным электролитом или анионообменная мембрана, например из полибензимидазола, донированного ионами ОН. В качестве катода может использоваться двухслойный газодиффузионный электрод с гидрофильным запорным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры и активным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры или с гидрофобным запорным слоем, обращенным в сторону воздушной камеры, и активным слоем, обращенным в сторону электролитной камеры. Анод может состоять из активного слоя, содержащего

3÷7масс.% фторопласта, и мембранны на основе полибензимидазола, из активного слоя, содержащего 2÷7масс.% полибензимидазола и мембранны на основе полибензимидазола, из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом и активного слоя содержащего 3÷7масс.% фторопласта, из пористой никелевой ленты, заполненной полибензимидазолом и активного слоя содержащего 2÷7масс.% полибензимидазола или из асбеста, пропитанного полибензимидазолом, и активного слоя, содержащего 3÷7масс.% фторопласта и 2÷7масс.% полибензимидазола. В качестве анодного катализатора используется система никель-рутений, а в качестве катодного катализатора используется серебро на углеродном носителе при содержании серебра 7÷18 мас.%. В качестве углеродного носителя для серебряного катализатора может использоваться сажа или графит с удельной поверхностью не менее 60÷80 м²/г. В катодного катализатора могут использоваться пирополимеры N₄ – комплексов на углеродном носителе при содержании пирополимера 10÷20 мас.%. В качестве углеродного носителя для пирополимерного катализатора может использоваться сажа или графит с удельной поверхностью не ниже 60÷80 м²/г. В анодном катализаторе системы никель-рутений может использоваться никель Ренея при соотношении Ni : Al равном 50 :

50. Никель Ренея может дополнительно содержать добавку молибдена при соотношении Ni : Al : Mo равном 40 : 50 : 10. Анодный катализатор может дополнительно промотироваться платиной. Содержание платины и рутения в анодном катализаторе может составлять 8÷15 мас.% при содержании платины 0,08÷0,3 мас.%. Платина и рутений могут присутствовать в анодном катализаторе в виде кристаллов сплава Pt–Ru размером 5÷7 нм и удельной поверхностью 45÷60 м²/г. Анод может иметь трехслойную структуру, включающую пористую основу, слой, обращенный к электролиту, заполненный полибензимидазолом, и активный слой, содержащий катализатор и полибензимидазол.